



**Universidad  
Zaragoza**

**Universidad de Zaragoza.  
Facultad de Ciencias.  
Departamento de Física de la Materia Condensada**

**ESTUDIO DE TRANSICIONES CUÁNTICAS EN  
MOLÉCULAS MAGNÉTICAS MEDIANTE LA  
DETERMINACIÓN DEL EFECTO MAGNETOCALÓRICO**

*Trabajo de fin de grado*

Autor:  
Adrián Alonso Iglesias

Directores:  
Elías Palacios Latasa  
Marco Evangelisti Crespo

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Efecto magnetocalórico . . . . .	3
1.2. Objetivo . . . . .	4
<b>2. Proceso de medida en el laboratorio</b>	<b>5</b>
2.1. Medidas de calorimetría . . . . .	5
2.2. Medidas de imanación . . . . .	6
<b>3. Modelo teórico</b>	<b>7</b>
<b>4. Niveles de energía</b>	<b>11</b>
<b>5. Caracterización magnética</b>	<b>13</b>
5.1. Susceptibilidad . . . . .	13
5.2. Imanación . . . . .	15
<b>6. Caracterización térmica</b>	<b>16</b>
6.1. Capacidad calorífica . . . . .	16
6.2. Entropías . . . . .	17
<b>7. Efecto magnetocalórico</b>	<b>19</b>
7.1. Isentrópicas . . . . .	20
<b>8. Conclusiones</b>	<b>23</b>
<b>Referencias</b>	<b>24</b>

## 1. Introducción

En compuestos formados por grupos pequeños de átomos magnéticos se tratará de observar características relacionadas con la refrigeración magnética y la frustración de espín.

La refrigeración denominada magnética, es un método basado en el efecto magnetocalórico, el cual se definirá posteriormente, y con el cual se podrán llegar a temperaturas muy bajas.

Lo interesante en este caso es poder observar la frustración de espín que sufren algunos compuestos, donde en el caso que se va a estudiar aparecen 3 átomos magnéticos que se encuentran posicionados como un triángulo, el cual es la forma más simple para poder observarla. La frustración de espín se define como la incapacidad de un sistema para hacer mínima la energía en todas sus interacciones, donde como se ha mencionado un triángulo de espines como el más básico, entonces para verificar esto se tendría que las tres interacciones entre estos sean antiferromagnéticas, es decir, no se puede tener la energía mínima en las tres interacciones a la vez. En la Figura 1 se observa el triángulo que forman los espines.

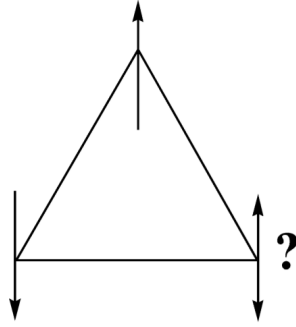


Figura 1: Geometría de los espines del compuesto más simple que tenga frustración geométrica[1]. Donde es imposible poner cada espín antiparalelo a sus dos vecinos

Este tipo de compuesto (sistema triangular de espines) puede considerarse un sistema geométricamente frustrado de espín y ofrece la posibilidad de probar un modelo de intercambio magnético en ellos [1]. Además en este caso se tiene un compuesto antiferromagnético (como se verificará posteriormente) donde tiene una preferencia clara para adoptar estados magnéticos inusuales.

Teniendo en cuenta una interacción isotrópica entre los espines, como puede ser el hamiltoniano de Heisenberg, en el cual se toma como hipótesis que todas las parejas de espines tienen la misma integral de canje como simplificación (donde de nuevo esto implica el caso más sencillo para tratarlo). La frustración describe una situación en la que el sistema no puede satisfacer simultáneamente todas sus interacciones de intercambio por pares y el estado fundamental resultante tiene una gran degeneración.

Para interpretar las propiedades magnéticas de este sistema se introducirá una interacción de intercambio antisimétrico (hamiltoniano de Dzialozhinsky-Moriya), que en este caso será una interacción fuerte.

A modo de ejemplo de sistema frustrado se analizará un compuesto que contiene dos grupos de

tres Cu con sus correspondientes espines ( $\frac{1}{2}$ ), en función de la temperatura y el campo magnético. La fórmula empírica de este compuesto es  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{OMe})(\text{pyz})_3](\text{NO}_3)$ , donde:

- $\text{L} = \text{C}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_{14}$
- $\text{pyz} = \text{pirazol} \equiv (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$
- $\text{Me} = \text{metilo} \equiv (\text{CH}_3)$

En la Figura 2 se muestra la estructura cristalina deducida mediante difracción de rayos X, donde se pueden observar las moléculas que tiene y sus "posiciones".

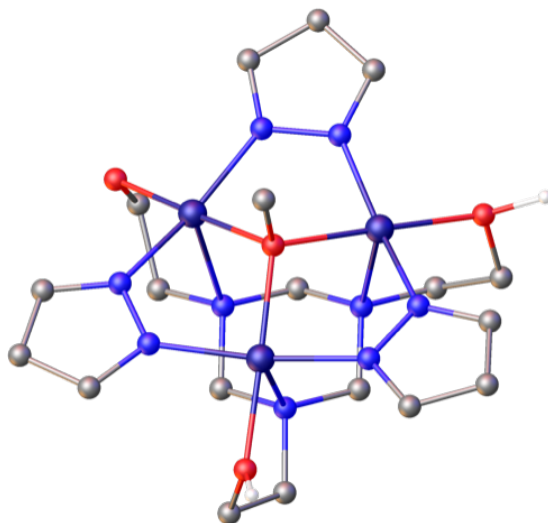


Figura 2: Estructura del compuesto a estudiar, donde solo se encuentra representado uno de los triángulos de Cu. Cada tipo de esfera representa un átomo distinto, donde los cobres son las más grandes en azul oscuro, en azul claro está representado el nitrógeno, en rojo el oxígeno, en gris el carbono y luego hay muchos hidrógenos (blancos pequeños) que por claridad solo se ha puesto uno de estos.

El compuesto se caracterizará mediante un trabajo de laboratorio y un modelo teórico como se comentará a continuación.

El modelo teórico consistirá en trabajar con un hamiltoniano que contiene tres términos que formarán una matriz de una cierta dimensión (dada por los espines de las moléculas que están formando el triángulo,  $\prod_{i=1}^3 (2S_i + 1)$ ), la cual se diagonalizará y a partir de los autovalores y autovectores obtenidos se calcularán las funciones termodinámicas.

También se realizará un exhaustivo trabajo de laboratorio para obtener una serie de datos experimentales que verifiquen que el modelo teórico que se va a realizar predice los resultados experimentales.

### 1.1. Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico consiste en la absorción o emisión de calor en un material magnético al aplicarle un campo magnético, donde la entropía magnética, del material, varía según el campo aplicado cambia el orden magnético del material.

Considerando un sistema magnético caracterizado por los parámetros intensivos[5], que son la temperatura y el campo magnético aplicado, se obtiene que la entropía se puede expresar según la Ecuación 1.

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (1)$$

La descripción del efecto magnetocalórico viene dada por los valores que se obtienen dentro de la ecuación anterior, que es la ecuación diferencial de la entropía expresada en función de los parámetros intensivos. Se relacionan una serie de variables según la Ecuación 2, donde la ecuación de la izquierda corresponde a la Ecuación 1 en un proceso adiabático y la de la derecha es una relación de Maxwell.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = -\frac{T}{C_B} \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_S; \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (2)$$

Trata las propiedades intrínsecas de todos los materiales magnéticos debido al acoplamiento de la subred magnética del sólido con un campo magnético externo[2]. Al someter un material magnético a un campo magnético variable, la contribución magnética a la entropía del sólido se modifica o, normalmente, al aumentar el campo del sólido se calienta.

Sustituyendo la Ecuación 2 en la Ecuación 1 tenemos finalmente las contribuciones a la entropía dadas por la capacidad calorífica y la imanación (Ecuación 3).

$$dS = - \left( \frac{C_B}{T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (3)$$

De esta forma se obtienen que las variaciones de entropía a partir de la capacidad calorífica vienen dadas por la Ecuación 4, mientras que las que se obtienen a partir de la imanación vienen dadas por la Ecuación 5.

$$\Delta S_C = - \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} \left( \frac{C_B}{T} \right)_B dT \quad (4)$$

$$\Delta S_B = \int_{B_{inicial}}^{B_{final}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (5)$$

Cuando a un compuesto se le aplica un cierto campo magnético, la entropía varía según el cambio en el orden magnético, es decir, habrá que tener en cuenta la variación de entropía en función de las distintas entropías y de la imanación. En la Figura 3 se muestra en qué consistiría el propio efecto magnetocalórico.

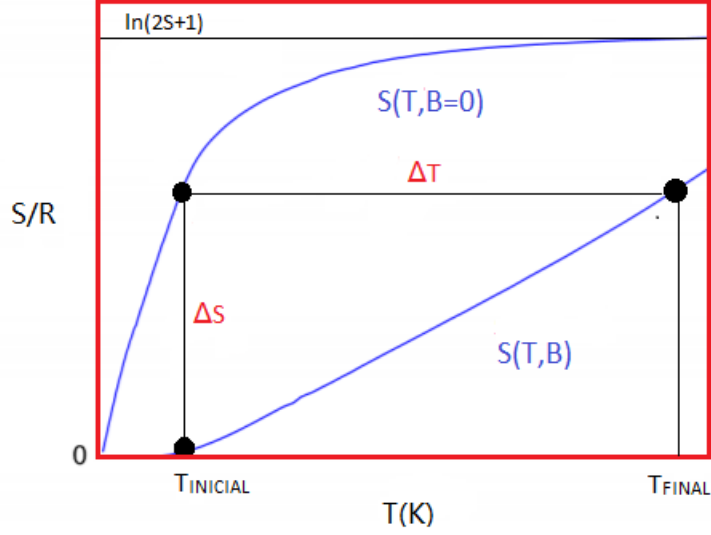


Figura 3: Representación de una serie de entropías en función de la temperatura, donde se observa una descripción del efecto magnetocalórico, necesario para explicar posteriores análisis. Esta figura esta basada en otra realizada en el artículo[3].

En la Figura 3 lo que se observa son las entropías para cualquier campo y de 0 T. Donde lo que es interesante es obtener los valores de  $\Delta S_T$ , que es la variación de entropía a una temperatura constante, necesarios para observar el efecto magnetocalórico. También se observa  $\Delta T_S$  que corresponde a la variación de temperatura para una entropía constante.

## 1.2. Objetivo

El objetivo fundamental es ver si el sistema frustrado de tres espines se puede describir mediante un hamiltoniano formado por tres términos, que se comentarán en el modelo teórico, estos son Heisenberg, Dzialozhinsky-Moriya y Zeeman. Tras esto se tratará de obtener los mejores parámetros posibles en los hamiltonianos para poder comparar los valores teóricos con los experimentales. Finalmente se tratará de verificar que con un buen uso de una serie de mediciones realizadas en el laboratorio, y con los datos obtenidos con el modelo teórico, se puede ver que al tratar con las características caloríficas o con las magnéticas llegamos al mismo resultado, el efecto magnetocalórico. Es decir, se desea verificar que el modelo teórico es valido para poder caracterizar el compuesto, y así posteriormente obtener el efecto magnetocalórico. Donde se mostrarán finalmente los valores obtenidos para este efecto y además las propias isentrópicas que aportarán una gran información sobre el comportamiento del compuesto. Así, se corroborará de esta forma que el modelo teórico es útil para caracterizar compuestos de este estilo, en función de su espín.

## 2. Proceso de medida en el laboratorio

El trabajo experimental se compone de dos sesiones distintas, una plenamente centrada en las medidas de calorimetría y otra centrada en las de imanación, las cuales son necesarias para poder observar el comportamiento del compuesto a estudiar. Estas medidas no tienen las mismas duraciones en el laboratorio, ya que para obtener la capacidad calorífica el instrumento de medida debe de estar trabajando ininterrumpidamente durante 2 días, mientras que para obtener los valores de imanación y susceptibilidad debe de trabajar, un aparato distinto, durante 1 día. Además las medidas son totalmente autónomas, donde se programan las condiciones de medidas y los equipos funcionan solos.

### 2.1. Medidas de calorimetría

Los datos experimentales que se obtienen con el proceso que se va a comentar a continuación son únicamente de capacidad calorífica, estos se consiguen a partir del tiempo de relajación térmica de la muestra.

En el proceso de tomar medidas de capacidades calorífica se necesita:

- Grasa térmica: Apiezon tipo N, que es específico para bajas temperaturas.
- Calorímetro: En el cual se pondrá la muestra a medir junto con el Apiezon. Este está formado por un termómetro y un calentador.
- Prensa: Se introduce la muestra y al presionar se obtiene una pastilla con un diámetro de 3 mm.

En la Tabla 1 se encuentran los valores de las masas de la muestra, el Apiezon y la densidad molar de la muestra.

	$M_W(\text{g/mol})$	$m_{\text{muestra}}(\text{mg})$	$m_{\text{Apiezon}}(\text{mg})$
<b>Compuesto</b>	695	1.60	0.24

Tabla 1: Tabla con los valores necesario para poder obtener las medidas de capacidad calorífica.

Lo primero que se realizó fue la obtención, con la prensa mencionada anteriormente, de la pastilla formada por la muestra pesada. Esta pastilla se posicionó junto con el Apiezon en el calorímetro y se introdujo en el PPMS ("Physical Property Measurement System "). Este está formado por una capa externa de vacío, que está directamente conectada con la temperatura ambiente  $\sim 300$  K, un baño de nitrógeno líquido a 77 K y una última capa más interna de  $^4\text{He}$ .

Como se ha comentado se obtienen los valores de capacidad calorífica a partir del tiempo de relajación térmico de la muestra, dado por la Ecuación 6 donde  $K$  es la conductividad térmica del contacto entre muestra y baño.

$$\tau = \frac{NC_{p,B}}{K} \quad (6)$$

Se mantiene un poco más caliente que un baño térmico y en un instante se suprime la calefacción. La muestra cae al equilibrio con el baño de forma aproximadamente exponencial con un tiempo

característico.

Tras la introducción de la muestra se realizaron las medidas de capacidad calorífica para campos de 0 T, 1 T, 3 T y 7 T. Es importante conocer que el programa tomará medidas desde 0.35 K, ya que esto será mencionado más adelante.

Habiendo obtenido los datos de la capacidad calorífica es necesario restarle las contribuciones correspondientes al Apiezon y al calorímetro, porque se debe de trabajar con la capacidad calorífica solo de la muestra. Para ello se usan unos valores obtenidos de medir el Apiezon individualmente, que se presentan en el Anexo (Sección 2) y restarlos, mientras que para restar la contribución del calorímetro se puede hacer directamente con los valores obtenidos al hacer las medidas, ya que estos son medidos también.

## 2.2. Medidas de imanación

En este caso el trabajo de laboratorio es más sencillo, únicamente hay que preparar la muestra y colocarla en una tubo fino de plástico ("pajita"), el cual se introducirá en el MPMS ("Magnetic Properties Measurement System"). En este instrumento de medida hay que ser muy cuidadoso debido a la alta sensibilidad que tiene. Este ofrece, con la máxima precisión posible, la caracterización de las propiedades magnéticas de sistemas con muy baja imanación. A diferencia del PPMS que mide la inducción producida en una bobina externa cuando la muestra se mueve, el MPMS, está basado en la tecnología SQUID y mide el flujo magnético capturado por una bobina superconductora. Es muy sensible a campos magnéticos muy débiles producidos por la muestra.

Se posicionará la "pajita" dentro del MPMS mediante una unión formada por un imán para que no se suelte la muestra, y cuando se introduce se arrastrará hasta la zona más inferior. A partir de esto se le darán una serie de datos al instrumento para que realice las medidas, como se comenta a continuación. Las medidas que se obtendrán son de la imanación en función del campo magnético. En este caso se realizaron medidas para temperaturas de 2 K a 10 K, subiendo de grado en grado, y para campos desde 0 T hasta 5 T, subiendo de 0.5 en 0.5 T. Cabe mencionar que esto implicaba que no había datos para 7 T, cosa que si había en las medidas de capacidad calorífica, por lo tanto no se podrán comparar los datos de imanación de 7 T en el efecto magnetocalórico que se mencionará más adelante, con el modelo teórico.

Ambos instrumentos de medida usados en el trabajo experimental, tanto MPMS como PPMS, son de Quantum Design. Esta es una empresa especializada en estos tipos de equipos.



### 3. Modelo teórico

La finalidad de desarrollar este modelo teórico es obtener el mejor ajuste posible para poder comparar los valores experimentales con un sistema físico idealizado consistente de 3 espines de  $\frac{1}{2}$  con, solamente, las interacciones que se mencionarán a continuación. El modelo teórico en cuestión, el cual es completamente original, se ha realizado en lenguaje de programación C

El hamiltoniano con el que se va a trabajar está formado por 3 términos distintos, los cuales están todos divididos para la constante de Boltzmann consiguiendo de esta forma que las energías tengan unidades de K. La principal ventaja de esto es que así se pueden comparar estas energías con la energía térmica y no son números astronómicos. Los términos que forman el hamiltoniano son:

- Hamiltoniano de Dzialozhinsky-Moriya que viene dado por la Ecuación 7.

$$H_{D-M} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \times \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \times \vec{S}_1) \quad (7)$$

Este término del hamiltoniano es antisimétrico. Donde el vector  $D$ , canje antisimétrico, tiene unidades de temperatura (K) y va en la dirección de  $\hat{z}$  debido a la simetría del cristal. El valor de  $D$  se obtendrá a lo largo del trabajo. Es importante saber que en este caso por simplificación se ha supuesto que  $D$  es igual en las tres parejas, pero en general puede ser distinto.

- Hamiltoniano de Heisenberg que viene dado por la Ecuación 8.

$$H_{Heis} = A(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_1) \quad (8)$$

En este caso es isótropo.  $A$ , integral de canje, depende del material y es un valor que se obtendrá a lo largo del estudio y además tiene unidades de temperatura (K). Al igual que en el término anterior se supone  $A$  igual para las tres parejas para simplificar el modelo, pero en otros casos no tiene porque ser así.

- Hamiltoniano de Zeeman que viene dado por la Ecuación 9.

$$H_{Zeeman} = -g\mu_B(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3) \cdot \vec{B} \quad (9)$$

La dirección de  $B$  se puede tomar, sin pérdida de generalidad, en  $\hat{z}$  y en  $\hat{x}$ , donde se puede hacer  $\vec{B} = B(\cos(\theta), 0, \sin(\theta))$ , es decir alrededor de la dirección del vector  $\vec{D}$ . Esto es posible ya que los otros dos hamiltonianos no varían por rotación. En este caso tenemos la constante de magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ). Por último tenemos también la razón giromagnética  $g$  que viene dada por la ecuación 10.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (10)$$

En el caso del estado atómico del ión  $\text{Cu}^{2+}$  libre se tiene  $S = 1/2$ ,  $L = 2$  y  $J = 5/2$ , pero en este caso se supone que en el momento orbital se produce "quenching" debido al campo cristalino, donde la componente del momento angular se puede promediar a 0. De esta forma en este compuesto se tiene que el momento angular total es igual al espín, teniendo finalmente para este caso  $g = 2$ .

A partir de estos hamiltonianos se podrán calcular todas las propiedades que son necesarias en este caso, es decir, entropía, capacidad calorífica, imanación y susceptibilidad. Estos cálculos se harán mediante el uso de las relaciones termodinámicas y de la distribución canónica de la Física Estadística. Lo esencial aquí será obtener los niveles de energía del hamiltoniano. Para ello habrá que tener en cuenta la dimensión que tendrá la matriz formada por el hamiltoniano para el compuesto de Cu, que es  $2(S+1)^3 = 8$ . Esta dimensión equivale al número de niveles de energía que se tiene si ninguno está degenerado. Lo interesante de este hamiltoniano es que la interacción de Heisenberg es frustrada, debido a la disposición geométrica de los átomos, esto hace que en ausencia de las otras interacciones la degeneración del estado fundamental es 4. Esto se debe a que la energía de Heisenberg depende únicamente del espín total que en este caso es  $3/2$  ó  $1/2$ . También se ha observado que la interacción de Dzialozhinsky-Moriya es más intensa de lo esperado, ya que de normal esta es despreciable o de órdenes inferiores comparado con Heisenberg[1], pero en este caso es bastante fuerte como se verá posteriormente.

Los cálculos esenciales para desarrollar este modelo, es decir el hecho de poder obtener los niveles de energía, los autovectores y las funciones termodinámicas han sido realizados mediante un código completamente original en lenguaje de programación C.

El programa consta de dos partes, la que depende de la temperatura como variable y la que tiene esta como constante. De esta forma se puede diferenciar la capacidad calorífica, la entropía y la susceptibilidad, de la imanación.

En este modelo, inicialmente se debe de desarrollar los hamiltonianos de forma numérica en el programa, es decir que estén calculados para cualquier espín que se introduzca. Para ello se necesita conocer las bases en las que se va a trabajar, que será las que dependen de la suma de los números cuánticos del espín. Es decir, para cada molécula con espín  $S$  hay que trabajar con  $\pm S$ , ya que es la única solución posible para espín  $\frac{1}{2}$ . En este caso se trata de  $|m_1, m_2, m_3\rangle = |\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ . Esta base corresponde a la de espines individuales. Posteriormente para escribir la matriz se usan los operadores escalera, ya conocidos, las relaciones de estos con  $S_x$  y  $S_y$  (Ecuación 11), y por último las relaciones que tienen con las bases al analizarlas (Ecuación 12).

$$S_+ = S_x + iS_y \quad S_- = S_x - iS_y \quad (11)$$

$$S_{\pm}|S, m_{S_i}\rangle = \sqrt{S(S+1) - m(m \pm 1)}|S, m_{S_i} \pm 1\rangle \quad S_z|S, m_{S_i}\rangle = m|S, m_{S_i}\rangle \quad (12)$$

A partir de aquí se puede obtener la matriz del hamiltoniano en base  $|m_1, m_2, m_3\rangle$ , la cual se presenta a continuación.

Por comodidad se ha escrito  $B_z$  y  $B_x$ , que son  $B_z = g\mu_B B \cos(\theta)$  y  $B_x = g\mu_B B \sin(\theta)$  respectivamente.

$$\langle m_1, m_2, m_3 | H | m_1, m_2, m_3 \rangle = \langle m_1, m_2, m_3 | H_{Heis} + H_{Zeeman} + H_{DM} | m_1, m_2, m_3 \rangle =$$

$$\begin{pmatrix} \frac{3A}{4} - \frac{3}{2}B_z & -\frac{B_x}{4} & -\frac{B_x}{4} & 0 & -\frac{B_x}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{A}{4} - \frac{1}{2}B_z & \frac{A}{2} + \frac{Di}{2} & -\frac{B_x}{4} & \frac{A}{2} - \frac{Di}{2} & -\frac{B_x}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A}{2} - \frac{Di}{2} & -\frac{A}{4} - \frac{1}{2}B_z & -\frac{B_x}{4} & \frac{A}{2} + \frac{Di}{2} & 0 & -\frac{B_x}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{A}{4} + \frac{1}{2}B_z & 0 & \frac{A}{2} + \frac{Di}{2} & \frac{A}{2} - \frac{Di}{2} & -\frac{B_x}{4} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{A}{2} - \frac{Di}{2} & 0 & -\frac{A}{4} - \frac{1}{2}B_z & -\frac{B_x}{4} & -\frac{B_x}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{A}{4} + \frac{1}{2}B_z & \frac{A}{2} + \frac{Di}{2} & -\frac{B_x}{4} & -\frac{B_x}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{A}{2} - \frac{Di}{2} & -\frac{A}{4} + \frac{1}{2}B_z & -\frac{B_x}{4} & -\frac{B_x}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3A}{4} + \frac{3}{2}B_z & 0 \end{pmatrix}$$

Posteriormente se podrá diagonalizar mediante un método QR que corresponde a la librería de EISPACK.h, esencial para poder desarrollar el modelo. De esta forma se obtienen los autovalores, que son los niveles de energía, y los autovectores, de cada autovalor ( $\langle m_1 + m_2 + m_3 \rangle$ ), que serán necesarios para obtener las funciones termodinámicas.

Tras obtener los niveles de energía se realizará un análisis termodinámico a partir de las funciones de partición (Ecuación 13), entropías (Ecuación 14), capacidades caloríficas (Ecuación 15), momentos magnéticos (Ecuación 16) y susceptibilidades (Ecuación 17). Para poder hacer uso de estas ecuaciones mencionadas se tendrá en cuenta la energía libre de Helmholtz  $F = -T \ln(Z)$ , la entalpía  $U = F + TS$ , y que al estar en unidades de R no hay en ningún momento dependencia con la constante de Boltzmann[5].

$$Z = \sum_j^{niveles} e^{\frac{-E_j}{T}} \quad (13)$$

$$S/R = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \ln Z + \frac{1}{Z} \sum_j^{niveles} \frac{-E_j}{T} e^{\frac{-E_j}{T}} \quad (14)$$

$$C_{p,B}/R = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\langle E^2 \rangle}{T^2} - \frac{\langle E \rangle^2}{T^2} = \frac{1}{Z} \sum_j^{niveles} \frac{E_j^2}{T^2} e^{\frac{-E_j}{T}} - \left( \frac{1}{Z} \sum_j^{niveles} \frac{E_j}{T} e^{\frac{-E_j}{T}} \right)^2 \quad (15)$$

$$\mu_z = \frac{1}{Z} \sum_j^{niveles} \mu_B \left( \sum_i^{bases} \langle m_1 + m_2 + m_3 \rangle_i g \right) e^{\frac{-E_j}{T}} \quad (16)$$

$$\chi = \left( \frac{\partial \mu_z}{\partial B} \right)_T = \frac{1}{ZB} \mu_B \sum_j^{niveles} \left( \sum_i^{bases} \langle m_1 + m_2 + m_3 \rangle_i g \right) e^{\frac{-E_j}{T}} \quad (17)$$

Tras introducir estas ecuaciones, hay que conseguir el mejor ajuste posible para relacionarlos con los datos experimentales. Para ello se realizó un barrido de valores desde  $A = 0$  K hasta 25 K y lo mismo con  $D$ . Con  $\theta$ , que era el ángulo del campo magnético alrededor de  $\vec{D} = D\hat{z}$ , se realizó el barrido desde  $0^\circ$  hasta  $90^\circ$ , ya que este ángulo es simétrico en el campo magnético. Es importante conocer que este barrido de  $\theta$  se realiza ya que los cristales que conforman el compuesto estarán en distintas direcciones con respecto al campo magnético, para posteriormente promediar cada una de

las medidas teóricas realizadas en  $\theta$  sobre el ángulo sólido, ya que sería el caso real.

El mejor ajuste obtenido para poder calcular las funciones termodinámicas y obtener una buena comparación con los datos experimentales es  $A = 20$  K,  $D = 12.7$  K y  $\theta = 35.5^\circ$ , pero este sería en un supuesto caso donde todos los cristales que forman el compuesto estuvieran formando el mismo ángulo con el campo magnético y esto no es así. Tampoco se puede decir que  $A$  sea igual en las tres parejas del correspondiente hamiltoniano o que  $\vec{D}$  sea igual o paralelo para los 3 espines, ya que esto es únicamente una mera suposición simplificadora para realizar el desarrollo del modelo. Esto es razonable ya que aunque normalmente los valores de las parejas son distintos, en este caso observando la Figura 2 se ve que la interacción de canje entre los iones Cu es fundamentalmente a través del O, que está en el centro, y visualmente no se distingue asimetría con respecto a un triángulo equilátero. Por lo tanto no puede haber mucha diferencia entre los valores de  $A$  y  $D$  de sus respectivas parejas.

Como se ha comentado no todos los cristales que forman el compuesto estarán en la misma posición respecto al campo magnético, por lo tanto para obtener un análisis correcto habría que realizar un promedio en todas las direcciones posibles de  $\theta$ . Este promedio será en el ángulo sólido que forma. Cuando se quiere comparar unos cálculos experimentales de muestras en polvo, hay que considerar que estos son "cristalitos" orientados al azar, por lo tanto cualquier magnitud que se desea obtener debe promediarse para cada ángulo. Además como se ha comentado se toma la simplificación de que  $\vec{D}$  va en  $\hat{z}$ , ya que es una buena consideración para un triángulo molecular. Entonces para cada triángulo el campo magnético aplicado puede llevar cualquier dirección. Para promediarlas se hará uso de una función cualquiera  $A$ , que puede ser entropía, capacidad calorífica, momento magnético o susceptibilidad, de tal forma que:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi A(\theta, \phi)$$

Donde en este caso los niveles de energía no dependen de  $\phi$ , por lo tanto tampoco las magnitudes termodinámicas que se desean calcular. Y además por simetría los niveles son los mismos si se cambia  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ , entonces:

$$\langle A \rangle = \int_0^{\pi/2} A(\theta) \sin(\theta) d\theta$$

Aplicando finalmente la regla del trapecio se obtienen los promedios de las funciones termodinámicas, donde  $\Delta\theta = \frac{\pi}{2n}$  y  $\theta_i = i\Delta\theta$  tal que :

$$\langle A \rangle = \int_0^{\pi/2} A(\theta) \sin(\theta) d\theta \approx \Delta\theta \left( \frac{1}{2} \sin(\theta_0) A(\theta_0) + \sum_{i=1}^{n-1} (\sin(\theta_i) A(\theta_i)) + \frac{1}{2} \sin(\theta_n) A(\theta_n) \right)$$

Tras conocer esto el mejor ajuste obtenido con los valores experimentales es con los parámetros  $A = 20.5$  K y  $D = 12.7$  K.

En el Anexo (Sección 1) se detalla el código realizado para obtener las funciones termodinámicas que varían con la temperatura, para el caso donde esta es constante el código es completamente parecido cambiando la variable de dependencia y añadiendo el calculo que se desea hacer (en ese caso momento magnético) El código que se menciona es para un ángulo específico. En caso de promediar en el ángulo sólido, únicamente habría que añadir un nuevo bucle, o tratar los datos en cualquier programa de calculo.

## 4. Niveles de energía

Lo primero que se debe mencionar es como son los niveles de energía (autovalores del hamiltoniano calculado) en este caso, los cuales servirán para proporcionar una mayor idea sobre como se comporta el compuesto y poder obtener los resultados teóricos a partir de la función canónica. De esta forma se observará el efecto Zeeman, que es un desdoblamiento de niveles. A partir de estos niveles de energía se puede observar los cruzamientos (transiciones cuánticas) que surgen en función del campo magnético aplicado. El más importante es el que se observa en el nivel fundamental (nivel de más baja energía), ya que las características de este cambian en función del campo magnético. A continuación se mostrarán los niveles de energía con los valores mencionados anteriormente de  $A$  y  $D$ , pero para  $\theta = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$ . El caso de  $45^\circ$  es el más interesante ya que equivaldría aproximadamente a realizar el promedio, y gracias a él se podría ver como se comportaría el compuesto en relación con los valores de las isentrópicas que se obtendrán posteriormente.

En la Figura 4 se muestran los niveles de energía para este compuesto con valores de  $A = 20.5$  K,  $D = 12.7$  K y  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 90^\circ$ .

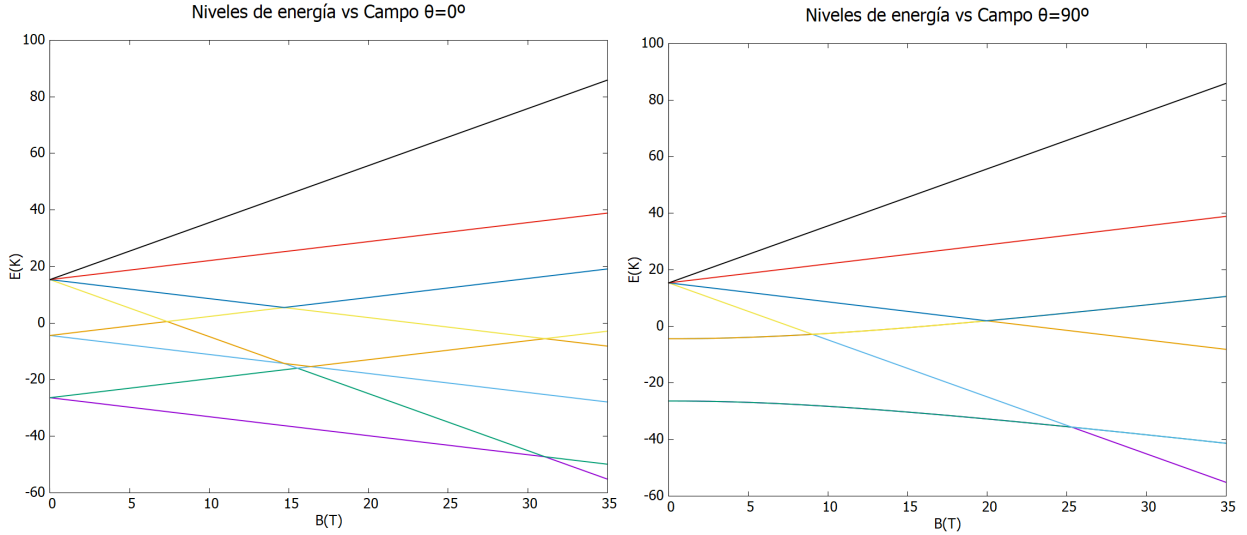


Figura 4: Niveles de energía del Cu con  $A = 20.5$  K,  $D = 12.7$  K, donde  $\theta = 0^\circ$  (Gráfica izquierda) y  $\theta = 90^\circ$  (Gráfica derecha). Como se puede observar están representados en función de la variación del campo magnético. El nivel fundamental corresponde a la línea morada

En la gráfica de la izquierda de la Figura 4 se ve el cruzamiento de niveles en el nivel fundamental para  $\theta = 0^\circ$ , que sucede a un campo aplicado de  $\approx 31.5$  T. Este cruzamiento mencionado, sucede cada vez en un campo aplicado ligeramente menor según se va aumentando el valor de  $\theta$ .

También se puede analizar la gráfica de la derecha de la Figura 4, donde en este caso hay un solapamiento en los dos doblete inferiores, esto se debe a que el campo magnético está en la dirección perpendicular del vector  $\vec{D}$ . A diferencia del caso anterior (Figura 4), donde el campo magnético y  $\vec{D}$  eran completamente paralelos.

Finalmente mencionar el caso más importante, el cual se trata de un ángulo  $\theta = 45^\circ$ , donde se encuentran representados los niveles de energía en la Figura 5.

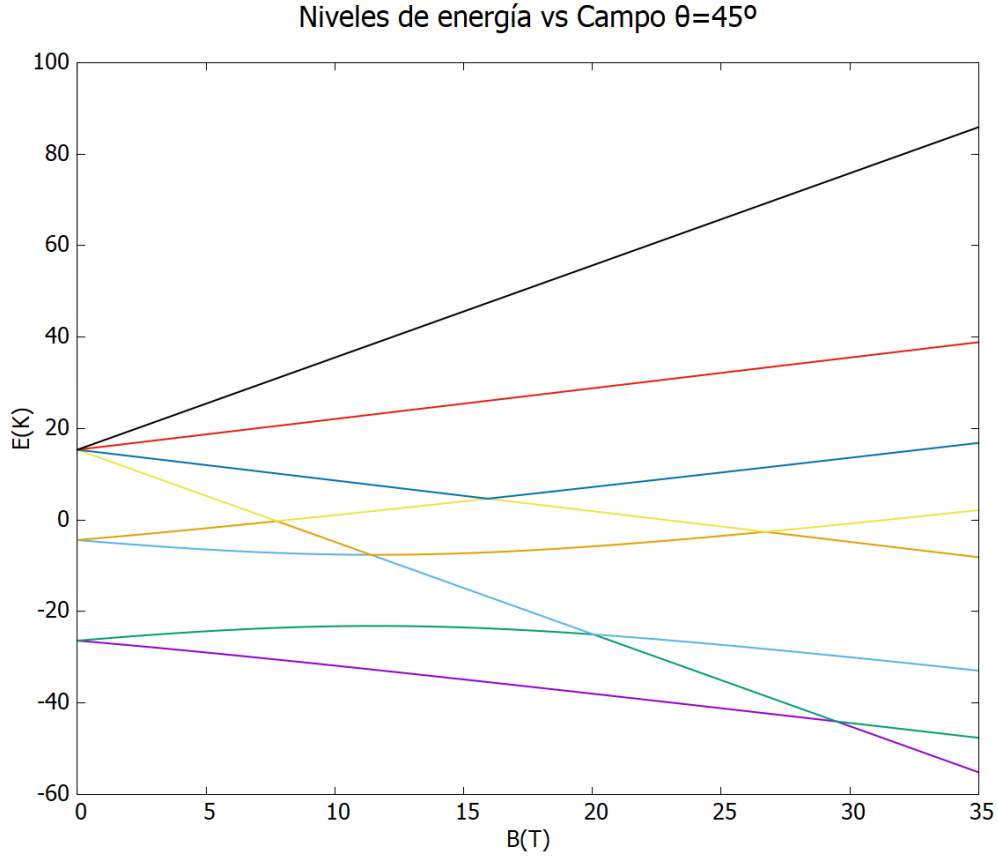


Figura 5: Niveles de energía del Cu con  $A = 20.5$  K,  $D = 12.7$  K y  $\theta = 45^\circ$  en función de la variación del campo magnético. En el nivel fundamental (línea morada) hay un cruzamiento con el nivel superior a este (línea verde).

De esta forma en el nivel fundamental se observa un cruzamiento a un campo magnético aplicado de  $\approx 30$  T. El cruzamiento en cuestión sucede cuando el estado fundamental pasa de tener espín  $\frac{1}{2}$  a espín  $\frac{3}{2}$ , produciéndose así una transición de fase cuántica. Como se ha mencionado el campo donde sucede el cruzamiento es de 30 T, esto se podrá ver también en las isentrópicas.

Lo importante aquí es que únicamente se ha representado para un ángulo concreto, ya que si se promediara saldría algo muy parecido, y en este caso solo es de interés observar donde se realiza el cruzamiento del nivel fundamental.

## 5. Caracterización magnética

Para tratar la caracterización magnética se observará la imanación en función del campo magnético aplicado y la susceptibilidad en función de la temperatura, según el modelo teórico ya mencionado anteriormente y los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Gracias a la imanación se podrá obtener el efecto magnetocalórico.

### 5.1. Susceptibilidad

Dentro de la caracterización magnética, inicialmente se va a trabajar con la susceptibilidad, donde aprovechando los cálculos que se toman en esta sección se podrá ver que es antiferromagnético y se obtendrá la constante de Curie-Weiss y el valor de la constante de Curie, con las cuales se podrá deducir como se comporta el compuesto para bajas y altas temperaturas.

En la Figura 6 se encuentra representada la susceptibilidad obtenida con el modelo y en el laboratorio frente a la temperatura donde como se ve está representado para un campo aplicado de  $B = 1$  T. Se tomó este campo ya que para compuestos antiferromagnéticos y campos externos débiles (es débil debido a que los cruces surgen en torno a 30 T) se cumple la ley de Curie-Weiss, mostrada en la Ecuación 18.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (18)$$

Donde  $\theta$  es la constante de Curie-Weiss y  $C$  la constante de Curie. Esta constante,  $C$ , se puede desarrollar teóricamente y gracias a ella se deduce cierta información sobre el carácter antiferromagnético que tiene el compuesto mediante la Ecuación 19 [6].

$$C = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} = \frac{N\mu_{efectivo}^2}{3k_B} \quad (19)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro multiplicado por el número de átomos magnéticos del sistema, en este caso 3. Se va a comprobar si con el modelo teórico se llega al valor esperado de la constante, el cual se puede calcular con la Ecuación 19, tal que  $C = \frac{3N_A \cdot (1/2+1) \cdot 1/2 \cdot g^2 \mu_B^2}{3k_B} = 1.125 \text{ emu K/(mol Oe)}$ . Para poder obtener si el material es antiferromagnético y el comportamiento que tiene a bajas y altas temperaturas se calculará esta constante mencionada y el valor de  $\theta$  mediante un ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura, Ecuación 20.

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (20)$$

Así pues, si la susceptibilidad se comporta según la ley de Curie-Weiss, entonces  $\frac{1}{\chi}$  es lineal con  $T$  y finalmente la constante de Curie es la inversa de la pendiente, que ciertamente corresponde al momento magnético de un átomo al cuadrado multiplicada por constantes, y el corte con el eje de las temperaturas da el valor de la constante de Curie-Weiss. Este ajuste se realizará para temperaturas mucho mayores que los valores de las integrales de canje, y para temperaturas mucho menores. Así se tratará de ver que en el caso de que las temperaturas sean muy elevadas el valor de la constante de Curie debería ser el valor esperado obtenido anteriormente, mientras que para temperaturas muy pequeñas el compuesto debería comportarse como un único espín, de tal forma que la constante de Curie debería ser 1/3 de la obtenida para altas temperaturas.

En la figura (Figura 6) mencionada anteriormente, también está representada la inversa de esta susceptibilidad obtenida en función de la temperatura.

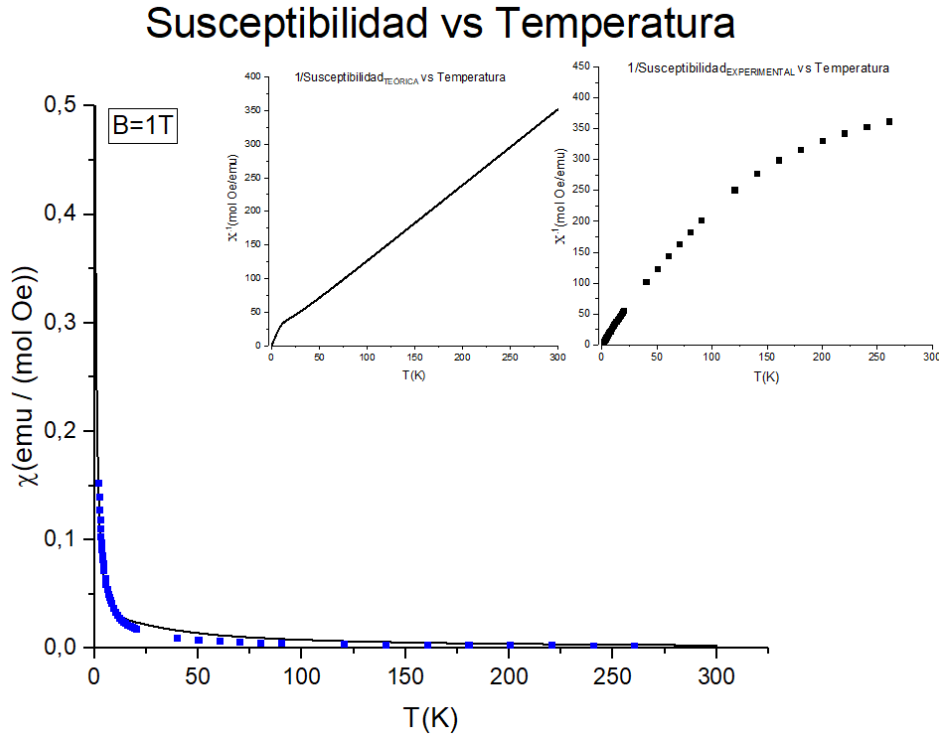


Figura 6: Gráfica con la susceptibilidad obtenida en el laboratorio (representados con puntos) y la obtenida a partir del modelo teórico (línea sólida) para un campo de 1 T. En la zona superior se muestra la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura para datos teóricos y experimentales.

El ajuste mencionado anteriormente con la ley de Curie-Weiss proporcionará el valor de la constante de Curie y la constante de Curie-Weiss. Para obtener este valor habrá que diferenciar en dos regiones de temperatura:

- Para  $T \gg |A|, |D|$ . Como ya se sabe, los valores de  $A$  y  $D$  son 20.5 K y 12.7 K respectivamente, por lo tanto se trabajará en el rango de  $T > 50$  K. En este caso con el ajuste realizado para los datos obtenidos con el modelo se tiene  $C_{\uparrow\uparrow T} = 0.91$  emu K/(mol Oe), y la constante de Curie-Weiss es  $\theta = -14,25$  K. Este valor debería de ser el esperado  $C_{esperado} = 1.125$  emu K/(mol Oe), donde como se ve difiere ligeramente, pero da cierta referencia sobre el comportamiento. Mientras que con los datos experimentales no se puede obtener un ajuste favorable. En este caso se obtiene que el compuesto es antiferromagnético ya que la constante de Curie-Weiss es menor que 0, de tal forma que todos los espines se pone paralelos con el campo magnético aplicado[6].
- Para  $T \ll |A|, |D|$ . En este caso se trabajará en el rango de  $T < 5$  K. Con el ajuste de los datos teóricos se ha obtenido  $C_{\downarrow\downarrow T} = 0.303$  emu K/(mol Oe) y que la constante de Curie-Weiss es  $\theta = -0,11$  K. En este caso el valor de la constante de Curie ha salido 1/3 del valor obtenido



para altas temperaturas, por lo tanto se deduce que el compuesto se comporta como un único espín  $1/2$ . Con los datos experimentales se obtiene que la constante de Curie es  $C = 0.35 \text{ emu K/(mol Oe)}$ , que es  $1/3$  del valor esperado, el cual debería de salir para altas temperaturas en el caso experimental. Es importante saber que el valor de la constante ha salido  $1/3$  de  $C_{\uparrow\uparrow T}$  debido a que para altas temperaturas teóricamente se comporta como un sistema de 3 espines, en este caso 3 Cu, mientras que para bajas se comporta como un único átomo magnético, lo que implica  $1/3$  de los 3 Cu de altas temperaturas. También se observa que  $\theta$  es muy pequeña lo que indica que la interacción entre grupos es despreciable.

## 5.2. Imanación

En la Figura 7 se observa los datos experimentales medidos de imanación junto con los valores teóricos obtenidos con el modelo teórico, todo esto a temperatura constante para cada una de las curvas de imanación.

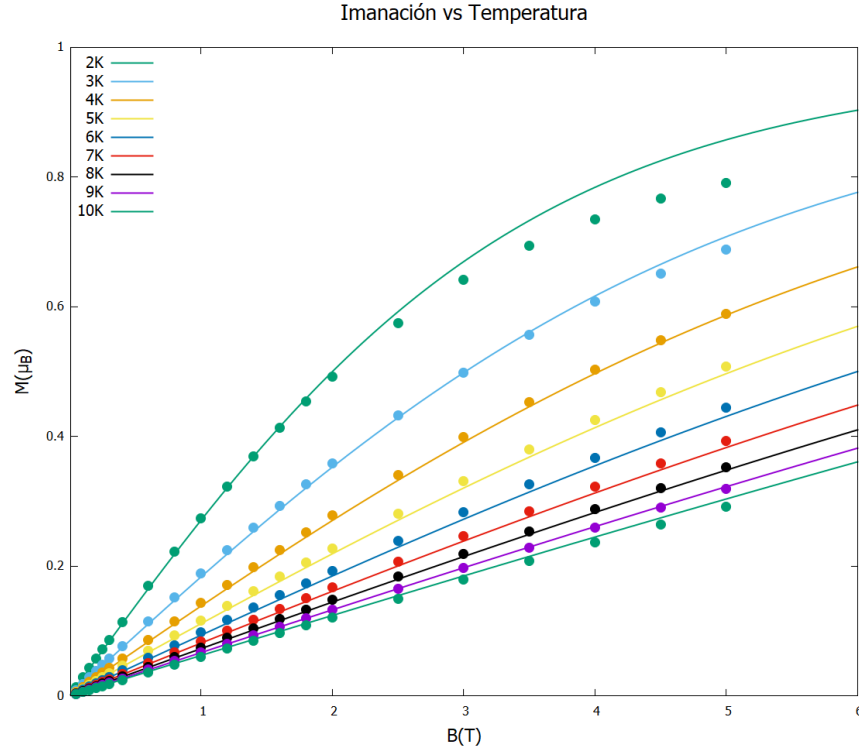


Figura 7: Representación de las medidas obtenidas en el laboratorio (experimentales) que corresponden a los puntos, junto con los datos obtenidos con el modelo teórico. En la leyenda se muestran los correspondientes colores para cada curva según su temperatura.

Se puede observar en la Figura 7 que para bajas temperaturas, a bajos campos aplicados, tiene una rápida subida hasta  $\approx 1\mu_B$ . Esto es debido a que en ese momento el nivel fundamental está en espín  $\frac{1}{2}$ , esto implica que la imanación teóricamente tenderá a  $M = gS\mu_B = 1\mu_B$ , donde se ha tenido en cuenta que el factor de Landé es  $g = 2$ .

Si se aumentase el campo aplicado, según el modelo teórico es de esperar un cruzamiento de niveles (Figura 12), que se mencionará en la Sección 7, a un campo aplicado  $B \approx 30$  T, corroborando lo que se comentaba en la Figura 5 (cruzamiento de niveles, exactamente se hace referencia al que se observa en el nivel fundamental para  $45^\circ$ ). Esto se ve debido a que en este cruzamiento el espín del estado fundamental cambiará a  $S = \frac{3}{2}$ , y la imanación tenderá a  $M \approx 3\mu_B$ .

## 6. Caracterización térmica

La caracterización térmica se basará en dos apartados que ayudarán a poder obtener las variaciones de entropía para poder llegar al efecto magnetocalórico. Se realizarán medidas de capacidad calorífica en el laboratorio y se aplicará la integral (Ecuación 21) que se mencionará más adelante, mientras que también se tomarán los datos obtenidos con el modelo teórico.

### 6.1. Capacidad calorífica

Inicialmente se tratará de obtener las relaciones de capacidad calorífica conseguidas en el laboratorio y el modelo, importantes para poder elegir buenos valores de  $A$  y  $D$ . En la Figura 8 se encuentran los valores obtenidos habiendo promediado el ángulo.

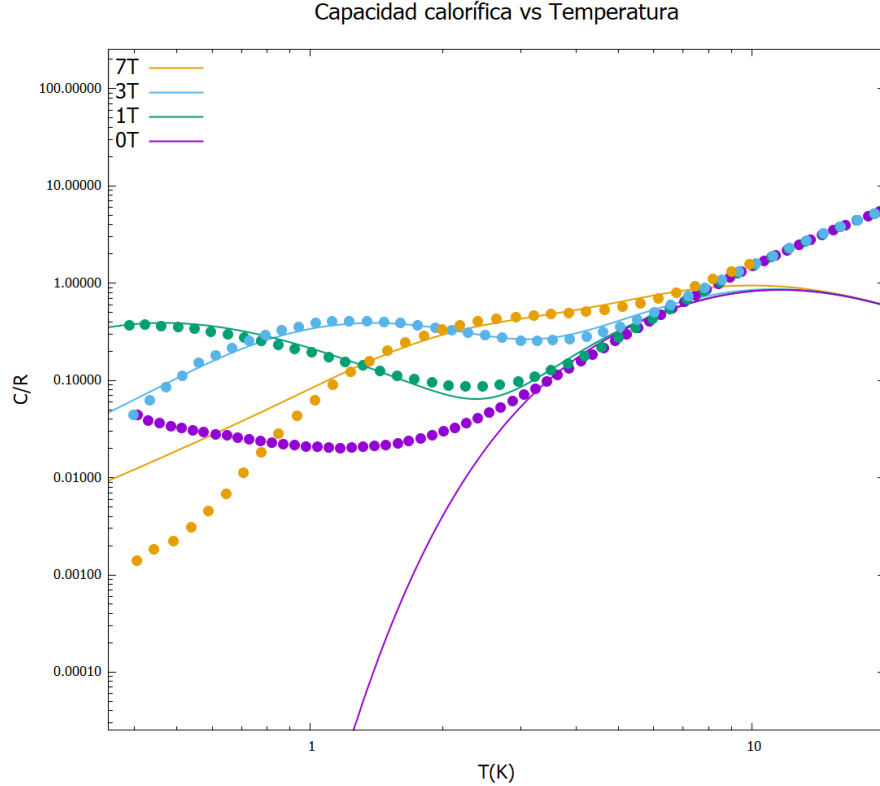


Figura 8: Representación de datos teóricos de la capacidad calorífica con  $A = 20.5$  K,  $D = 12.7$  K (líneas sólidas) junto con los datos experimentales (puntos), para varios campos magnéticos aplicados. Están representados en escala logarítmica para tener una visualización más favorable.

Como se observa en la Figura 8 se tiene una cierta concordancia entre valores teóricos y experimentales, pero es importante conocer que para campo 0 T idealmente debería de cumplir lo que se obtiene teóricamente, no lo experimental.

Como se ha comentado, en el laboratorio las medidas se tomaban desde 0.35 K, es por eso que en la representación los valores teóricos empiezan en ese valor, y no en inferiores. Se puede ver como se ajustan bastante bien los valores, dando indicio al hecho de poder comparar las entropías, como se se verá a continuación.

## 6.2. Entropías

Tras haber obtenido las capacidades caloríficas se pueden representar las entropías experimentales junto con las obtenidas a partir del modelo teórico.

Las entropías experimentales se obtienen a partir de la Ecuación 21, donde se separará en dos partes debido a que en el laboratorio se tomaban medidas desde 0.35 K, por tanto falta una ligera constante que habrá que sumar mediante la comparación entre los valores relacionados con la imanación, como se verá a continuación, que sería la correspondiente entre 0 y 0.35 K.

$$S(T, B) = S(T_0, B) + \int_{T_0}^{T_{final}} \frac{C_{p,B}}{T} dT = S(0.35, B) + \int_{0.35}^{T_{final}} \frac{C_{p,B}}{T} dT \quad (21)$$

Como se ha comentado ya, en el laboratorio se tomaban medidas a partir de 0.35 K, por lo tanto se perdía la parte proporcional que habría a partir de la capacidad calorífica desde 0 K hasta 0.35 K. Para poder obtener la constante que falta se puede extrapolar los datos que tienen hasta  $T = 0.35$  K. Esto es posible (observando la Figura 8 y la Figura 7) para el caso de  $B = 7$  T, ya que cuando los datos son a muy baja temperatura prácticamente no tienen parte magnética, y se ve que se empalman bien con los datos de bajos campos y altas temperaturas, en los que solo hay parte fonónica ( $\propto T^3$ ). Por tanto tomando como  $T_0 = 0.35$  K se puede decir experimentalmente, a partir de la contribución fonónica a bajas temperaturas, que  $S(0.35K, 7T)/R = C_{p,B}(0.35K, 7T)/3R \approx 3.3 \cdot 10^{-4}$ . Esta cantidad es muy pequeña y no aporta ningún cambio en los datos experimentales de la entropía para el campo de 7 T.

El problema está para el resto de campos ya que para ellos las capacidades caloríficas a 0.35 K son bastante grandes y no hay datos experimentales a menor temperatura. Para arreglar este desajuste se hicieron una serie de cálculos a partir de los valores de  $-\Delta S_B$  provenientes de la imanación, que se obtienen aplicando la ecuación de Maxwell (Ecuación 23), que se desarrollará más adelante. Este cálculo consistía en tomar la variación de entropía que se obtiene de la imanación y compararlo con la variación de entropía entre las propias entropías, como se ve en la Ecuación 22.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \Rightarrow S(T_0, B_2) - S(T_0, B_1) = + \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB \quad (22)$$

Donde se puede usar el campo  $B_1 = 7$  T y  $T_0 = 0.35$  K. Se calcula la integral numéricamente a partir de los datos de imanación obtenidos en la Sección 5.2 y la fórmula dará el valor de  $S(T_0, B_2)$ , que se sustituye en la Ecuación 21 y finalmente se obtiene la entropía para cualquier campo.

Mientras que las entropías teóricas se obtienen mediante el modelo teórico, donde como se ve la entropía a campo 0 T tiende inicialmente a  $\ln(2)$ .

También se observa que para altas temperatura los datos experimentales se alejan de los obtenidos con el modelo teórico. Esto se debe a la contribución de los fonones dados por la ley de Debye, que es  $\propto T^3$ . Pero en el rango de temperaturas que es interesante de analizar esta contribución es despreciable ya que este rango será menor de una temperatura de 7 K.

De esta forma se observa en la Figura 9 los valores experimentales y teóricos obtenidos tras el riguroso análisis, donde ya están corregidos los valores experimentales sumando una ligera constante.

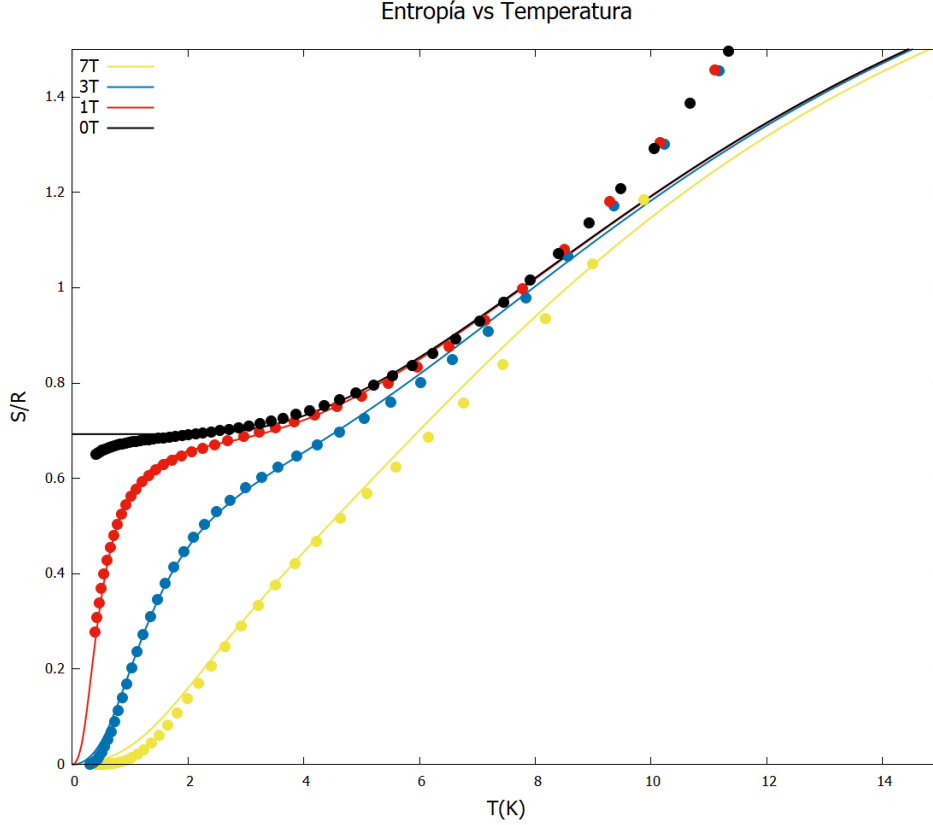


Figura 9: Representación de las entropías con  $A = 20.5$  K,  $D = 12.7$  K, con el modelo teórico (líneas sólidas). También se encuentran representados los datos experimentales, ya ajustados (puntos). En la leyenda se muestran únicamente los colores correspondientes a cada entropía, tanto experimental como teórica

Como se puede observar en la entropía de 0 T hay una tendencia inicial al  $\ln(2)$ , esto es apreciable en el efecto magnetocalórico, ya que esta entropía tiene que tender a  $R \ln(2S + 1)$ , donde como se trabaja en unidades de R queda únicamente el  $\ln(2)$ . El hecho de que tenga esta tendencia indica que el nivel fundamental es uno de los dobletes (inferiores) que se observaban en la Figura 5.

También se deduce a partir de lo anterior que cada grupo de 3 átomos magnéticos de Cu se comportan como un único espín  $1/2$ , como se mencionó en la Sección 5.1 para el rango de bajas temperaturas  $T \ll |A|, |D|$ . Si los 3 fueran independientes la entropía sería  $3 \ln(2)$ . Es claro ver también que sólo uno de los dobletes con espín  $S = 1/2$  está térmicamente ocupado, ya que el térmico de Dzialozhinsky-Moriya es muy fuerte ( $|D| \gg T$ ). Si la interacción fuera puramente Heisenberg anti-

ferromagnética habría dos dobletes  $1/2$  con la misma energía, y la entropía sería  $2\ln(2) = \ln(4)$ , la misma que si el estado fundamental estuviera en espín  $3/2$ .

## 7. Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico consiste, como se ha mencionado en la introducción, en obtener la variación de entropía, a partir de las propias entropías y de las imanaciones.

Para el caso de obtener las entropías a partir de la imanación hay que tener en cuenta la ecuación de Maxwell, que es la Ecuación 23 mencionada anteriormente para obtener las entropías experimentales.

$$\Delta S_B = \int_{B_i}^{B_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (23)$$

Está se aplicará mediante un código realizado en C, de nuevo, para integrar tanto datos experimentales como datos teóricos.

Mientras que para obtener la variación de entropías a partir de las propias entropías, habrá que restar a cada una de estas para diversos campos con la entropía a 0 T. Donde cada una de las entropías teóricas han sido obtenidos mediante el modelo teórico mencionado anteriormente.

Habiendo obtenido todos los valores mencionados anteriormente se puede observar como se solapan tanto datos experimentales como teóricos yendo por ambos caminos, salvo una ligera discrepancia. En este caso se puede obtener los datos para los 3 campos que se han estudiado anteriormente (Sección 6.2) que son 1 T, 3 T y 7 T. Donde para el caso de 7 T no se tomaron datos de la imanación en el laboratorio, por lo tanto no se podrán comparar los valores.

También se puede observar de nuevo esa tendencia inicial mencionada anteriormente con  $\ln(2S+1)$ , donde para el caso experimental se corresponde con los máximos que se observarán y para los valores teóricos corresponderá al al comienzo de las gráficas. De nuevo corroborando que a bajas temperaturas el compuesto se comporta como un único espín ( $1/2$ ).

Con este cálculo se tratará de verificar que los datos que se obtienen teóricamente con el modelo teórico aportan la información necesaria sobre el comportamiento del compuesto comparando estos valores con los datos experimentales, los cuales han sido medidos con una gran precisión. Como se verá el modelo ofrece resultados satisfactorios dentro de un margen de error, ya que de por sí se han tomado varias simplificaciones para obtener el modelo.

De esta forma en la Figura 10 se encuentran los datos mencionados anteriormente.

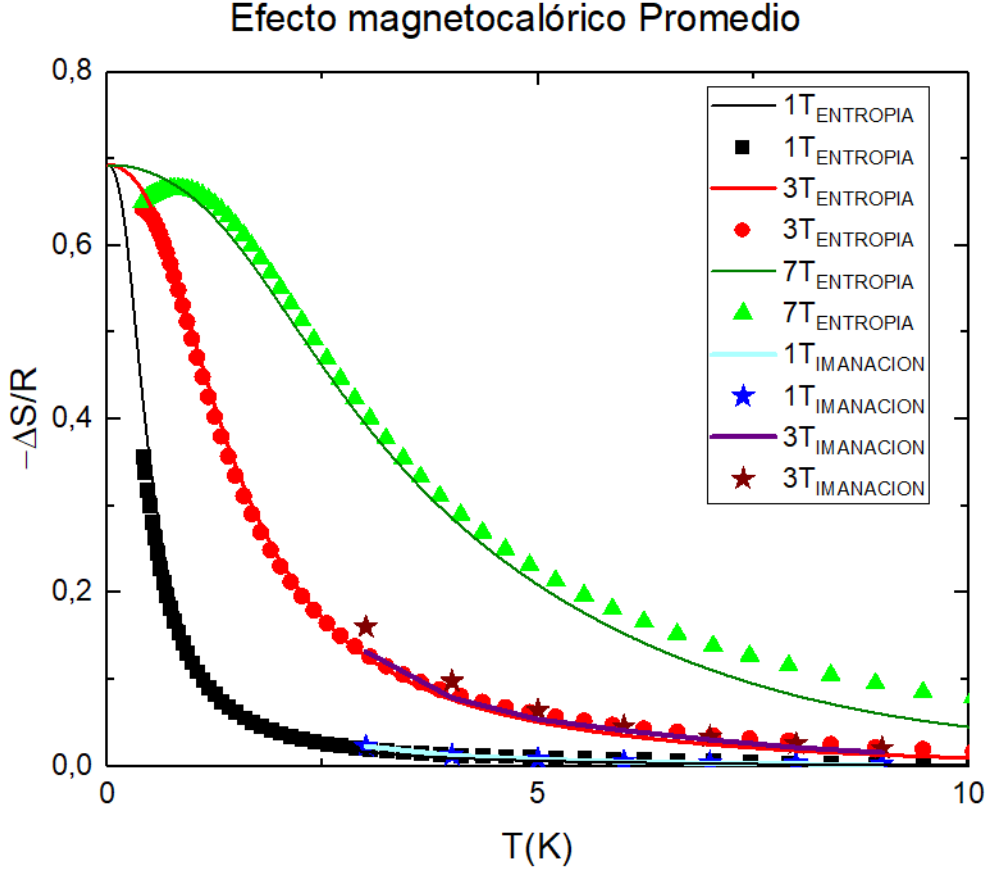


Figura 10: Representación del efecto magnetocalórico, para procesos entrópicos y de imanación (ec. Maxwell). Además  $T_{ENTROPÍA}$  hace referencia al calculo del efecto magnetocalórico a partir de las restas de las entropías respecto a 0 T para cada campo magnético y  $T_{IMANACIÓN}$  a que se ha aplicado la ecuación de Maxwell (Ecuación 23)

Como se observa para campos altos (7 T) solo se pueden ver las comparaciones entre las diferencia de entropías. Para el resto de campos se tiene una cierta concordancia entre los datos experimentales y los obtenidos con el modelo teórico. De esta forma se deduce que con el modelo se ha logrado obtener el efecto magnetocalórico con precisión.

### 7.1. Isentrópicas

Tras esto se puede obtener las isentrópicas que son mapas en dos dimensiones de la entropía en función del campo magnético aplicado y la temperatura, usando los datos obtenidos en el modelo teórico. Estas se obtienen tomando en un programa de cálculo 3 columnas, correspondiente a los valores mencionados (campo aplicado, temperatura, entropía). Donde en cada columna se ponen todos los valores seguidos, es decir, para cada campo todas sus temperaturas y entropías, seguidas. Gracias a las isentrópicas se puede obtener una caracterización idealizada del compuesto. En la Figura 11 se observan las isentrópicas obtenidas para el caso donde se ha trabajado.

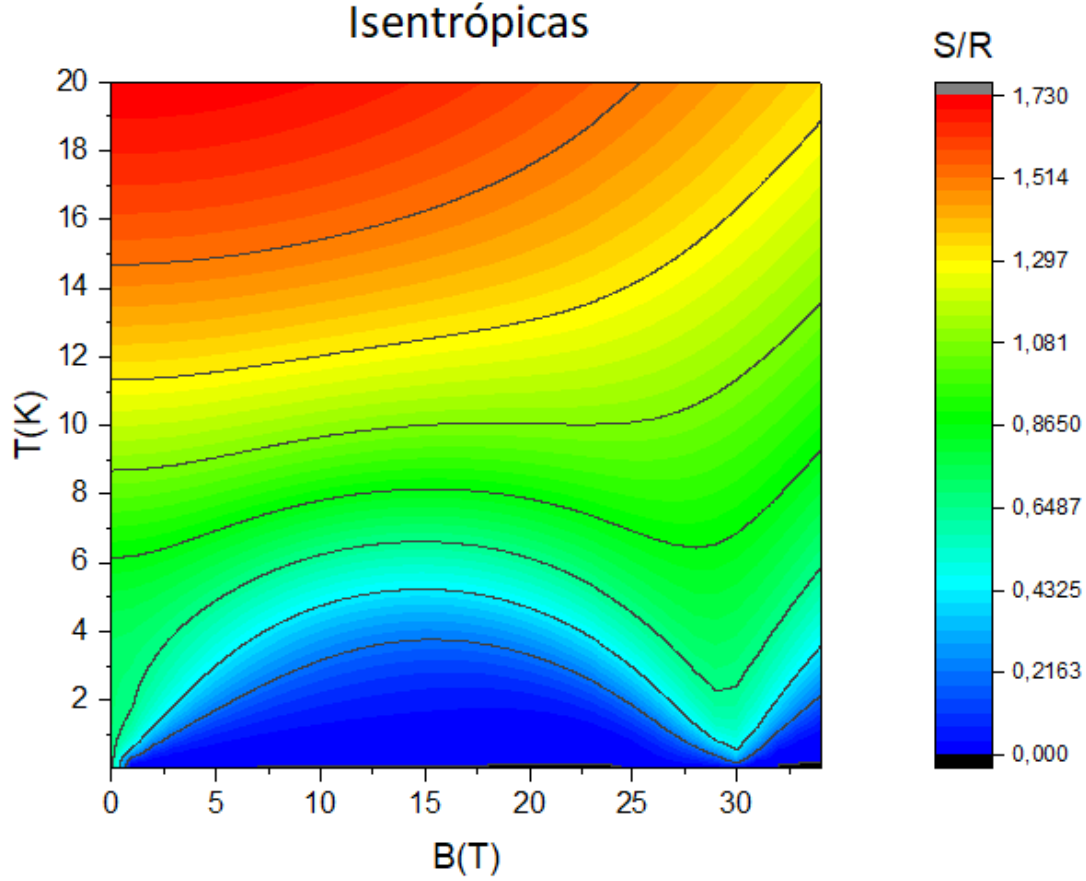


Figura 11: Isentrópicas obtenidas en el modelo teórico desarrollado con los valores comentados. En la cual se observan una serie de líneas que son isentrópicas con valores de entropía constante. El cruzamiento en el nivel fundamental (los demás no se aprecian en esta gráfica) se nota por la caída de las líneas, pues para el campo de cruzamiento la entropía es mayor que para otros campos próximos a la misma temperatura.

Como se puede observar en la Figura 11 hay un pico de bajada en torno a los  $B \approx 30$  T, que corresponde con al cruzamiento de los dos niveles de energía más bajos de la Figura 5, (este se trata del fundamental, y del nivel que justo está por encima). Esto es la transición cuántica comentada anteriormente .

En la gráfica mencionada (Figura 11) se puede deducir teóricamente que si el compuesto estuviera a una temperatura de 5 K y a 15 T, y se le aplicará un campo magnético de hasta  $\approx 30$  T, este se iría a una temperatura muy baja. Lo mismo sucedería si en vez de aumentarle el campo se le disminuyera, donde llegaría al mismo resultado.

Todo esto sería teóricamente, experimentalmente sería algo distinto ya que no siempre se puede obtener buenos resultados experimentales respecto a teóricos, ni viceversa.

Otra forma de observar el cruzamiento del nivel fundamental aparte de las isentrópicas es mediante, como se ha comentado, la imanación teórica obtenido en la Figura 7, para esta vez para más campos. En este caso se presenta en la Figura 12 únicamente los valores teóricos del momento magnético, hasta una campo de 40 T.

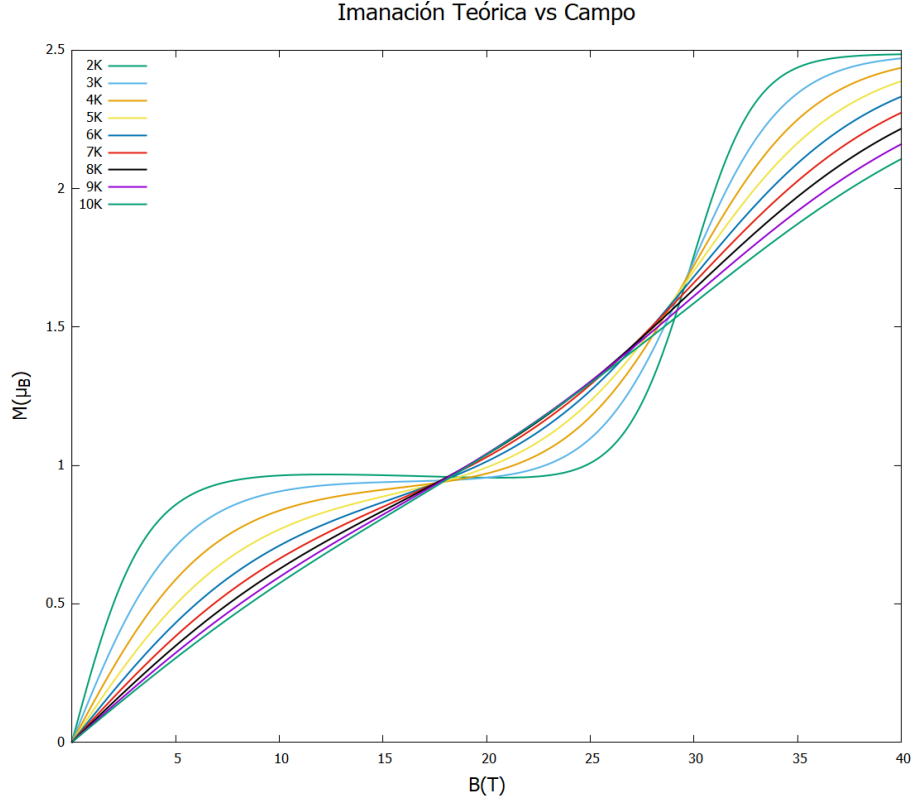


Figura 12: Imanaciones obtenidas únicamente con el modelo teórico. Se observa el cruzamiento mencionado en  $\approx 30$  T, el cual se trata del nivel fundamental.

De nuevo se tiene el cruzamiento del nivel fundamental con el siguiente de más baja energía, donde en este caso se ve cuando se cruzan las imanaciones para diversas temperaturas en un campo de  $\approx 30$  T. Donde el momento total debería de llegar a  $3\mu_B$ , que es en cierta medida lo que se llegaría a observar.



## 8. Conclusiones

Una parte fundamental del trabajo fue lograr desarrollar por completo el programa que diagonalice la matriz formada por los hamiltonianos, para ello al tratarse de unas moléculas de espín  $\frac{1}{2}$ , se obtenía una dimension 8. Como esta es "pequeña" se podía desarrollar a mano (la matriz), de esta forma se pudo llegar a la conclusión de que el cálculo realizado mediante lenguaje de programación, para obtener los autovalores era correcto. Con esto se podía empezar a ver los resultados, para ciertos valores de las integrales de canje y  $\theta$ , donde se consiguió la mayor precisión con los valores mencionados a lo largo de la memoria. Siendo la forma más precisa de caracterizar el modelo teórico las medidas donde se ha promediado el ángulo.

Se ha conseguido deducir el Efecto Magnetocalórico gracias a otras propiedades, el cual se basa principalmente en las isentrópicas mencionadas en la Figura 11 y gracias a los datos obtenidos a partir de las propias entropías y las imanaciones. De esta forma se puede deducir como sería su comportamiento a bajas temperaturas y bajos campos magnéticos.

Otro logro satisfactorio es poder deducir como se producen los cruzamientos entre diversos niveles, ya que de esa forma se puede verificar el comportamiento del compuesto en las isentrópicas. Es importante conocer que, como el hamiltoniano de Zeeman depende del campo magnético, para altos campos aplicados tendrá un mayor valor en el nivel de energía. Estos se ve principalmente en el cruzamiento del nivel fundamental de la Figura 5, que representa el efecto Zeeman.

Gracias al modelo teórico se ha podido observar que el campo de cruzamiento es del orden de 30 T, ya que los equipos que se han usado para obtener datos experimentales no llegan hasta este campo.

Respecto a la caracterización completa, como se ha comentado en la introducción se puede ver que se han realizado una serie de aproximaciones en el modelo, ya que  $A$  no tiene porqué ser igual en las tres parejas del hamiltoniano, y  $\vec{D}$  tampoco tiene porqué ser igual ni paralelo a  $\hat{z}$ . En este caso las aproximaciones han sido validas ya que se han obtenido buenas comparaciones entres datos experimentales y teóricos.

El hecho de que el ajuste de los valores experimentales con los teóricos no sea el mejor posible se debe a que en Física del Estado Solido la teoría nunca funciona con la precisión deseada respecto a valores experimentales.

Se ha conseguido idealizar el comportamiento que tienen compuestos que se encuentran geométricamente frustrados (en la forma más básica, un triángulo) usando como ejemplo el compuesto estudiado a lo largo del trabajo, correspondiendo teóricamente a un espín de  $\frac{1}{2}$ .

## Referencias

- [1] Ferrer, Sacramento, Lloret, Francesc, Pardo, Emilio, Clemente-Juan, Juan M., Liu-Gonzalez, Malva & García-Granda, Santiago. (2012) *Antisymmetric Exchange in Triangular Tricopper(II) Complexes: Correlation among Structural, Magnetic, and Electron Paramagnetic Resonance Parameters*. *Inorg. Chem.* 51, 985-1001
- [2] Sharples, Joseph W., Collison, David, McInnes, Eric J.L., Schnack, Jürgen, Palacios, Elias & Evangelisti, Marco. (2014) *Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements*. *Nature communications* 5, 5321.
- [3] Evangelisti, Marco & Brechin, Euan K. (2010) *Recipes for enhanced molecular cooling*. *Dalton Transactions* 39, 4672-4676
- [4] Evangelisti, Marco, Luis, Fernando, de Jongh, L. Jos & Affronte, Marco (2006) *Magnetothermal properties of molecule-based materials*. *J. Mater. Chem.* 16, 2534–2549
- [5] Callen, Herbert. B (1985) *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics: Second Edition*
- [6] Kittel, Charles (1996) *Introduction to Solid State Physics: Seventh edition*
- [7] Schnack, Jürgen (2010) *Effects of frustration on magnetic molecules: a survey from Olivier Kahn until today*. *Dalton Transactions* 39, 4677-4686